

明 細 書

芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法に関する。更に詳細には、本発明は、1本以上のパイプからなるパイプラインにより芳香族ポリカーボネート最終製品用の排出口に向って液密に接続された複数の反応器の少なくとも2基が直列に連結され、該1本以上のパイプにおいて保持された少なくとも1つのフィルターを有する閉鎖された反応器－パイプラインシステムを用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを連続的に反応させることを含む芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法であって、該少なくとも1つのフィルターを同時にまたは別々に該反応器－パイプラインシステムの外に取り出し、該反応器－パイプラインシステム外で該フィルターを、特定の複数の異なる洗浄時を特定の順序で用いて洗浄し、次いで該少なくとも1つのフィルターを該反応器－パイプラインシステムの1本以上のパイプ内に戻して使用することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法に関する。本発明の製造方法は、芳香族ポリカーボネートの末端水酸基比率変動、不安定運転や分子量低下などによる製造時のロスが少なく、着色の無い高品質芳香族ポリカーボネートの安定的製造が可能なため、工業的に非常に有利である。

背景技術

- [0002] 近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われ、その中で芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)とホスゲンとの界面重縮合法が工業化されている。
- [0003] しかしながら、この界面重縮合法においては、有毒なホスゲンを用いなければならないこと、副生する塩化水素や塩化ナトリウム、および溶媒として大量に用いる塩化メチレンなどの含塩素化合物により装置が腐食すること、ポリマー物性に悪影響を及ぼす塩化ナトリウムなどの不純物や残留塩化メチレンの分離が困難なことなどの問題が

あった。一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを熔融状態でエステル交換する熔融法が以前から知られている。熔融法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、高温高真空下で反応させなければならないことから、生成するポリカーボネートが着色しやすいという問題があった。また熔融ポリマーの粘度が高いため、重合後のポリマーから異物、特に光学的な欠陥となる微小異物を除去することが困難であるという問題があった。この様な光学的な欠陥となる微小異物は、光学用途、特に光ディスク等に使用する際、エラーの原因となるため好ましくない。その為、粘度の低い原材料中や重合初期に異物を除去する方法が提案されている。

[0004] このような技術状況に鑑み本発明者等は、芳香族ヒドロキシ化合物を含有する液でステンレス鋼製のリアクターを洗浄処理することで、着色のないポリカーボネートが得られることを見出し提案した(例えば、特許文献1参照)。この方法によって、得られる芳香族ポリカーボネートの色相は大幅に改善された。しかしながらその後の検討で、この方法では、洗浄直後の製造開始時に得られた芳香族ポリカーボネートの末端OH基比率が変動しやすく生産ロスが発生しやすいことが明らかになってきた。

[0005] 一方、芳香族ポリカーボネートを製造するための反応器—パイプラインシステムにおいて、最終重合器の前にフィルターを設けることも提案されており(例えば、特許文献2参照)、さらに上記反応器—パイプラインシステムにおいてフィルターを切り替える装置を設置し、反応器—パイプラインシステム内で使用中のフィルターと新しいフィルターとを切り替える前に、新しいフィルターを塩基性化合物を含む芳香族ヒドロキシ化合物で洗浄し排出した後にフィルターを切り替えて原料を供給する方法が示されており(例えば、特許文献3参照)、重合後のポリマー中の微小異物は大幅に軽減された。しかしこの方法では新しいフィルターを切替え装置に組み付けてからの洗浄処理が長時間必要であり、しかも洗浄直後の製造開始時に得られた芳香族ポリカーボネートの末端水酸基比率が変動しやすく生産ロスが発生しやすい問題があった。

特許文献1: 日本国特開平6-56984号公報

特許文献2: 日本国特開平6-234845号公報

特許文献3: 日本国特開2003-34722号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、熔融法により芳香族ポリカーボネートを製造する際に、芳香族ポリカーボネートの末端水酸基比率変動、不安定運転や分子量低下などによる製品ロスがなく、着色のない芳香族ポリカーボネートの安定製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を進めた結果、反応器－パイプラインシステムのパイプ内に保持されたフィルターを反応器－パイプラインシステム外に取り出し、反応器－パイプラインシステム外でフィルターを、塩基性化合物水溶液、芳香族モノヒドロキシ化合物、及び塩基性化合物1～10, 000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体をこの順で用いて洗浄し、次いでフィルターを反応器－パイプラインシステムのパイプ内に戻して使用することによって容易にその目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。上記の洗浄液(塩基性化合物水溶液、芳香族モノヒドロキシ化合物、及び塩基性化合物1～10, 000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体)を上記の特定の手順で用いることにより、フィルターを効率的に洗浄し、芳香族ポリカーボネートの末端水酸基比率の変動を抑え安定的に生産できることが可能になった。このことは全く予想できない効果であった。
- [0008] 本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、添付の図面を参照しながら述べる次の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

発明の効果

- [0009] 本発明の製造方法は、熔融重縮合法により芳香族ポリカーボネートを製造工程において、洗浄後のフィルターを反応器－パイプラインシステムに戻して使用する際に発生する芳香族ポリカーボネートの末端水酸基比率変動、不安定運転や分子量低下や着色などによる製品ロスを無くする効果を有する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明のプロセスの一例を示す模式図である。

符号の説明

- [0011] 1a、1b 原料供給口
2a、2b、9、19、28、36、46 ベント口
3a、3b 原料溶融混合槽
4a、4b、18、27、39 攪拌軸
5a、5b 溶融混合体
11、20、29、47 溶融ポリマー
6a、6b、12、21、30、37、48 排出口
7a、7b、13、15、24、33、40、50 パイプ
8、16、25、34、41 供給口
10 貯槽
14、23、32、38、49 移送ポンプ
17 第1攪拌槽型重合器
22、31、45 ガス供給口
26 第2攪拌槽型重合器
35 横型二軸攪拌型重合器
42 ワイヤ付多孔板型重合器
43 多孔板
44 ワイヤ
51 製品排出口
52 フィルター

発明を実施するための最良の形態

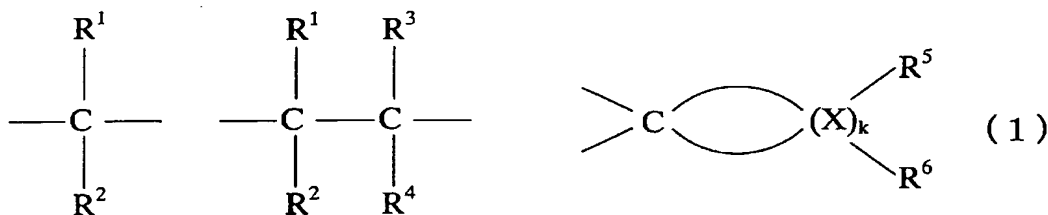
- [0012] 本発明によると、1本以上のパイプからなるパイプラインにより芳香族ポリカーボネート最終製品用の排出口に向って液密に接続された複数の反応器の少なくとも2基が直列に連結され、該1本以上のパイプにおいて保持された少なくとも1つのフィルターを有する閉鎖された反応器－パイプラインシステムを用いて芳香族ジヒドロキシ化合

物とジアリールカーボネートを連続的に反応させることを含む芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法であって、該少なくとも1つのフィルターを同時にまたは別々に該反応器－パイプラインシステムの外に取り出し、該反応器－パイプラインシステム外で該フィルターを、塩基性化合物水溶液、芳香族モノヒドロキシ化合物、及び塩基性化合物1～10,000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体をこの順で用いて洗浄し、次いで該少なくとも1つのフィルターを該反応器－パイプラインシステムの1本以上のパイプ内に戻して使用することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法が提供される。

- [0013] 次に、本発明の理解を容易にするために、本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。
- [0014] 1. 1本以上のパイプからなるパイプラインにより芳香族ポリカーボネート最終製品用の排出口に向って液密に接続された複数の反応器の少なくとも2基が直列に連結され、該1本以上のパイプにおいて保持された少なくとも1つのフィルターを有する閉鎖された反応器－パイプラインシステムを用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを連続的に反応させることを含む芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法であって、該少なくとも1つのフィルターを同時にまたは別々に該反応器－パイプラインシステムの外に取り出し、該反応器－パイプラインシステム外で該フィルターを、塩基性化合物水溶液、芳香族モノヒドロキシ化合物、及び塩基性化合物1～10,000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体をこの順で用いて洗浄し、次いで該少なくとも1つのフィルターを該反応器－パイプラインシステムの1本以上のパイプ内に戻して使用することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。
- [0015] 2. 該塩基性化合物水溶液のpHが、7.5以上10以下であることを特徴とする前項1に記載の芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。
- [0016] 3. 該塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物であることを特徴とする前項1または2に記載の芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。
- [0017] 4. 該アルカリ金属の水酸化物が水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前項3に記載の芳香族ポリカーボネ

一トの安定的製造方法。

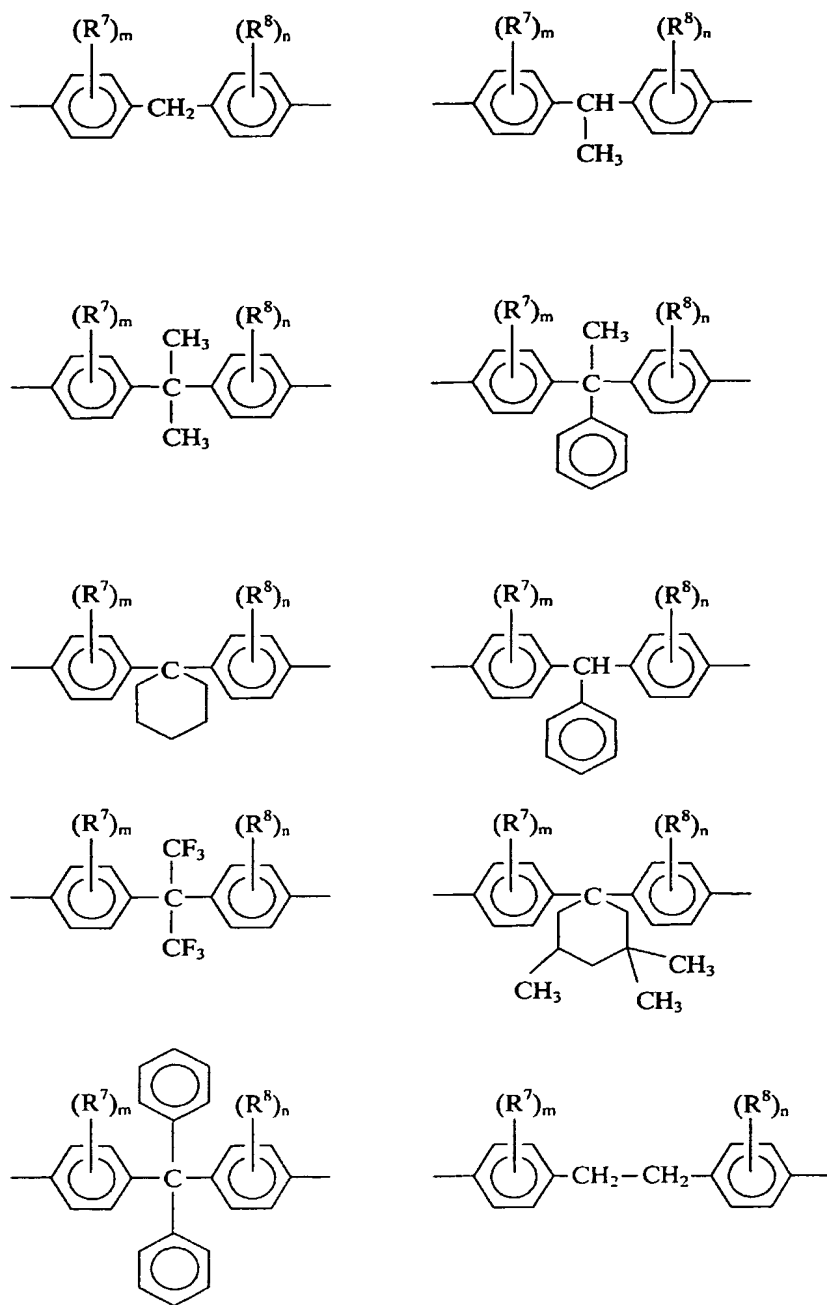
- [0018] 5. 該芳香族モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする前項1〜4のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。
- [0019] 以下に本発明について詳細に説明する。本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とは、 $\text{HO}-\text{Ar}-\text{OH}$ で示される化合物である(式中、Arは2価の芳香族基を表す)。芳香族基Arは、好ましくは例えば、 $-\text{Ar}^1-\text{Y}-\text{Ar}^2-$ で示される2価の芳香族基である(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、各々独立にそれぞれ炭素数5〜70を有する2価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1〜30を有する2価のアルカン基を表す。)。2価の芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1〜10のアルキル基、炭素数1〜10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。
- [0020] 複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。2価の芳香族基 Ar^1 、 Ar^2 は、例えば、置換又は非置換のフェニレン、置換又は非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。2価のアルカン基Yは、例えば、下記式(1)で示される有機基である。
- [0021] [化1]



[0022] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立に水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基、環構成炭素数5～10の炭素環式芳香族基、炭素数6～10の炭素環式アラルキル基を表す。kは3～11の整数を表し、 R^5 および R^6 は、各Xについて個々に選択され、お互いに独立に水素または炭素数1～6のアルキル基を表し、Xは炭素を表す。また R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

[0023] このような2価の芳香族基Arとしては、例えば、下記式(2)で示されるものが挙げられる。

[0024] [化2]



(2)

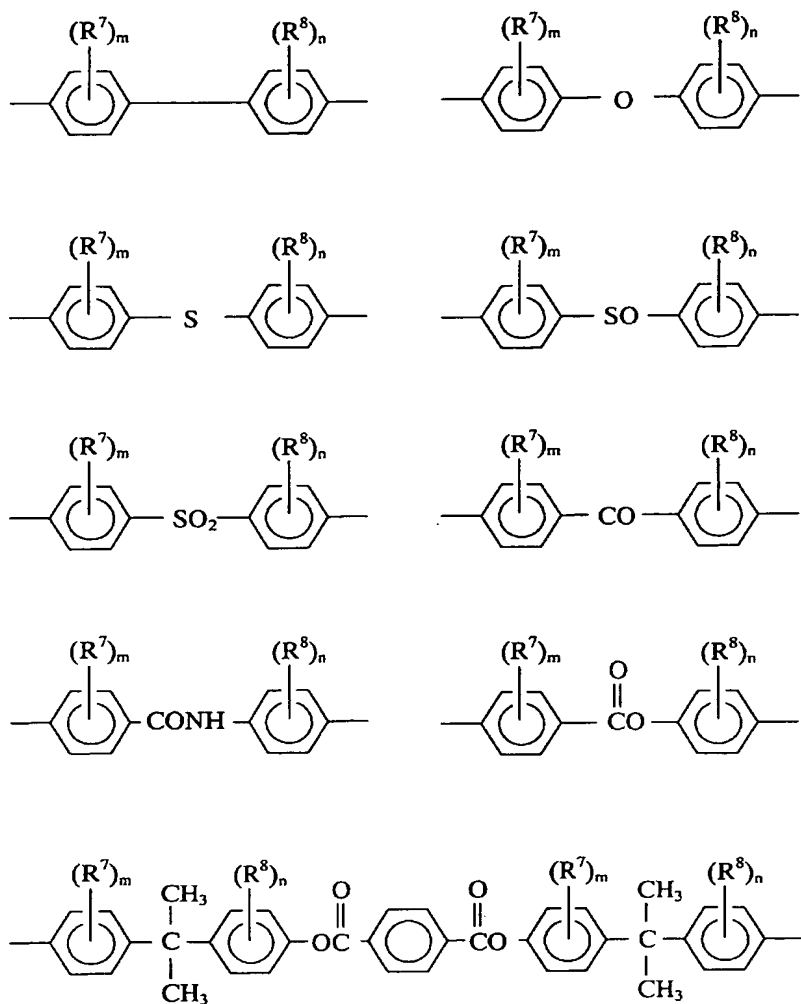
[0025] (式中、 R^7 、 R^8 は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基またはフェ

ニル基であって、 m および n は1～4の整数で、 m が2～4の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が2～4の場合には各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。）

[0026] さらに、2価の芳香族基 Ar は、 $-Ar^1-Z-Ar^2-$ で示されるものであっても良い。
(式中、 Ar^1 、 Ar^2 は前述の通りで、 Z は単結合又は $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON(R^1)-$ などの2価の基を表す。ただし、 R^1 は前述のとおりである。)

[0027] このような2価の芳香族基 Ar としては、例えば、下記式(3)で示されるものが挙げられる。

[0028] [化3]

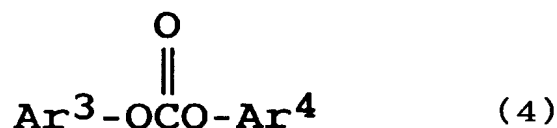


(3)

[0029] (式中、 R^7 、 R^8 、 m および n は前述のとおりである。)

さらに、2価の芳香族基Arの具体例としては、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のナフチレン、置換または非置換のピリジレン等が挙げられる。本発明で用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物は、単一種類でも2種類以上でもかまわない。芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的な例としてはビスフェノールAが挙げられる。本発明で用いられるジアリールカーボネートは、下記式(4)で表される。

[0030] [化4]

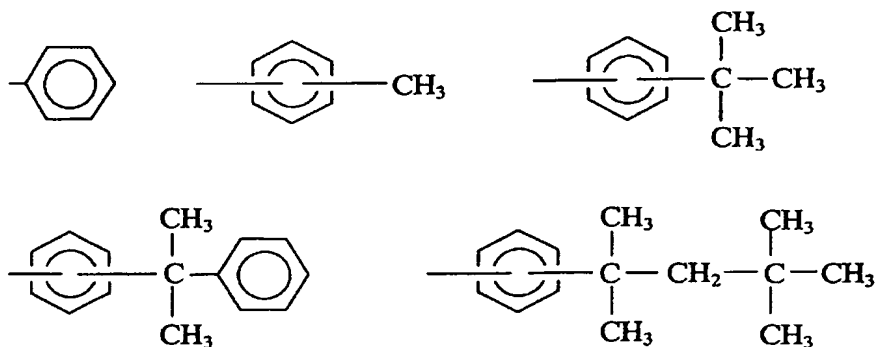


[0031] (式中、 Ar^3 、 Ar^4 はそれぞれ1価の芳香族基を表す。)

Ar^3 及び Ar^4 は、1価の炭素環式又は複素環式芳香族基を表すが、この Ar^3 、 Ar^4 において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。 Ar^3 と Ar^4 は同じものであっても良いし、異なるものであっても良い。

[0032] 1価の芳香族基 Ar^3 及び Ar^4 の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1種以上の置換基で置換されたものでも良い。好ましい Ar^3 及び Ar^4 としては、それぞれ例えば、下記式(5)などが挙げられる。

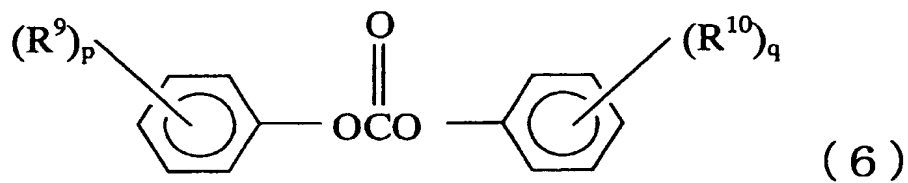
[0033] [化5]



(5)

[0034] ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記式(6)で示される置換または非置換のジフェニルカーボネート類を挙げる事ができる。

[0035] [化6]



(6)

[0036] (式中、 R^9 及び R^{10} は、各々独立に水素原子、炭素数1～10を有するアルキル基、炭素数1～10を有するアルコキシ基、環構成炭素数5～10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、 p 及び q は1～5の整数で、 p が2以上の場合には、各 R^9 はそれぞれ異なるものであっても良いし、 q が2以上の場合には、各 R^{10} は、それぞれ異なるものであっても良いし、

あっても良い。)

- [0037] このジアリールカーボネート類の中でも、非置換のジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジ-tert-ブチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特にもっとも簡単な構造のジアリールカーボネートである非置換のジフェニルカーボネートが好適である。これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。
- [0038] 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの使用割合(仕込比率)は、用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートの種類や、重合温度その他の重合条件によって異なるが、ジアリールカーボネートは芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常0.9~2.5モル、好ましくは0.95~2.0モル、より好ましくは0.98~1.5モルの割合で用いられる。
- [0039] 本発明において、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融重縮合反応させて芳香族ポリカーボネートを製造することができる。本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常5,000~100,000の範囲であり、好ましくは5,000~30,000の範囲である。熔融重縮合を実施する温度は、通常50~350℃、好ましくは150~290℃の温度の範囲で選ばれる。反応の進行に伴って、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に悪影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、分子量によっても異なり、重合初期には10mmHg~常圧の範囲が好ましく、重合後期には、20mmHg以下、特に10mmHg以下が好ましく、2mmHg以下とすることが更に好ましい。
- [0040] 本発明の製造方法は、1本以上のパイプからなるパイプラインで接続された複数の重合器を組み合わせた製造方法であるが、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの反応はバッチ式、連続式のいずれでも可能である。また本発明におい

て、熔融重縮合反応は触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カルシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $\text{LiO}-\text{Ar}-\text{OLi}$ 、 $\text{NaO}-\text{Ar}-\text{ONa}$ (Arはアリール基)などのアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)\text{NB}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ で表されるアンモニウムボレート類、 $(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)\text{PB}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ で表されるホスホニウムボレート類 (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は前記化学式(1)の説明通りである。)などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニルーエチルーエトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸鉛、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルソニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコ

ニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム化合物類などの触媒を挙げる事ができる。

- [0041] 触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけで用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシ化合物100重量部に対して、通常 10^{-8} ～1重量部、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-1} 重量部の範囲で選ばれる。
- [0042] 本発明による芳香族ポリカーボネートの製造は、1本以上のパイプからなるパイプラインにより芳香族ポリカーボネート最終製品用の排出口に向って液密に接続された複数の反応器の少なくとも2基が直列に連結され、該1本以上のパイプにおいて保持された少なくとも1つのフィルターを有する閉鎖された反応器－パイプラインシステムを用いて連続的に行われる。
- [0043] 本発明に用いられる反応器としては、芳香族ポリカーボネートが製造できる反応器であればよく、特に限定はされない。例えば、攪拌槽型反応器、薄膜反応器、遠心式薄膜蒸発反応器、表面更新型二軸混練反応器、二軸横型攪拌反応器、濡れ壁式反応器、自由落下させながら重合する多孔板型反応器、ワイヤーに沿わせて落下させながら重合するワイヤー付き多孔板型反応器等を用い、これらを単独もしくは組み合わせた反応器が用いられる。本発明において、これら反応器の材質は特に限定されず、芳香族ポリカーボネート製造用の反応器に一般に用いられるものであればよい。そのうちでも、少なくとも接液部の材質が鉄含量20%以上の材質が好ましいが、中でもステンレス鋼が加工性に優れることから好ましい。
- [0044] ステンレス鋼はステンレス鋼便覧13～21頁(日本国日刊工業新聞社発行、第5版)に定義、分類されるような通常クロムを10～30重量%含む、マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、フェライト・オーステナイト系等のステンレス鋼があげられる。具体例としては、SUS201、SUS202、SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L、SUS347、SUS405、SUS430、SUS403、SUS410、SUS431、SUS440C、SUS630等があげられるが、これに限定されるものではない。好ましい具体例としてはSUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L等があげられる。また、ステンレスの表面は、不動態処理や酸洗やバフ仕上げによって処理されたものでもかま

わない。

[0045] 本発明の製造方法では、1本以上のパイプからなるパイプラインにより芳香族ポリカーボネート最終製品用の排出口に向って液密に接続された複数の反応器の少なくとも2基が直列に連結され、該1本以上のパイプにおいて保持された少なくとも1つのフィルターを有する閉鎖された反応器－パイプラインシステムを用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを連続的に反応させる。本発明において、閉鎖された反応器－パイプラインシステムとは、原料供給口、ベント口、最終製品用の排出口などの開口部を除いた部分は液密であり、1本以上のパイプからなるパイプラインにより複数の反応器が芳香族ポリカーボネート最終製品用の排出口に向って液密に接続された反応器－パイプラインシステムを意味する。上記反応器－パイプラインシステムにおいては、複数の反応器の少なくとも2基が直列に連結されているが、全反応器が直列に接続されていてもよい。また、複数の反応器の少なくとも2基が直列に連結されている限り、少なくとも2基が並列に接続されていてもよい。少なくとも2基を並列に接続する例としては、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとの初期エステル交換反応を並列に接続された反応器を用いてバッチ式で切り替えて行う方法などがある。反応器－パイプラインシステムのパイプに設置されるフィルターは、各反応器の前に全て設置してもよいし、一部の反応器の前にのみ設置してもよい。本発明においては、芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が2,000以下の製造工程の後に設置するのが好ましく、特に芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融混合した後の工程に設置することが好ましい。連続製造工程中に設置されるフィルターは、該フィルターが目詰まりした場合のために、複数個が並列に接続されることが好ましい。この場合、1つのフィルターが目詰まりした場合、他のフィルターへの切り替えが容易であるため連続製造運転を停止する必要がない。目詰まり頻度が低い場合には、単独で設置してもよい。その場合、定期点検等で運転が停止した際にフィルターの洗浄が実施される。また、未使用の新品フィルターを反応器－パイプラインシステムに設置する場合は、反応器－パイプラインシステムに設置する前にフィルターの洗浄を実施することができる。

[0046] 本発明においては、フィルターを該反応器－パイプラインシステムから取り出す時

点は、反応開始前の一時点から反応後の一時点までの期間中の所定の少なくとも一つの時点が好ましい。例えば、フィルターが目詰まりしてフィルターやパイプラインの耐圧限界に近づいた時点、フィルターが目詰まりして末端基比率変動が著しくなったり生産能力を落とさざるを得なくなったりした時点、フィルターのろ過性能が落ちてきて製品ポリカーボネートの着色が認められるようになった時点などが挙げられる。フィルターの目詰まりは、フィルターの前後に圧力センサーを設置することにより確認することができる。

フィルターは複数ある場合、同時に取り出してもよいし、別々に取り出してもよい。

[0047] 本発明においては、フィルターの洗浄を、特定の洗浄剤を特定の手順で用いて反応器—パイプラインシステム外で行なう。具体的には、反応器—パイプラインシステム外でフィルターを、塩基性化合物水溶液、芳香族モノヒドロキシ化合物、及び塩基性化合物1～10,000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体をこの順で用いて洗浄する。用いられるフィルターの種類としては、フィルター内の開孔部に粒子などの固形分を接触付着して捕集するデプスタイプ、フィルター表面でのふるい分けにより固形分を捕集するスクリーンタイプ等がある。スクリーンタイプは金網やフッ素系樹脂メンブレンフィルター等に代表されるが、捕集面が表面しかないため寿命が短い欠点がある。本発明においては焼結フィルターやリーフフィルター、キャンドルフィルター等のデプスタイプが好ましく用いられる。フィルターの材質としては、鉄含量20%以上の材質、フッ素系樹脂等が使用できるが、本発明においてはステンレス鋼が好ましく用いられる。

[0048] フィルターの濾過精度(孔径)は、一般に20 μ m以下が使用されるが、好ましくは10 μ m以下、さらに好ましくは5 μ m以下である。特に、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを熔融混合した後の工程に設置するフィルターは、粘度が低いことから濾過精度の高いものが使用できる。一般に5 μ m以下、好ましくは1 μ m以下、さらに好ましくは0.5 μ m以下、特に好ましくは0.2 μ m以下が使用される。また、濾過精度の異なるフィルターを直列に設置し寿命を延ばすこともできる。尚、フィルターの一の濾過精度(孔径)の下限に特に制限はないが、実用面から、0.1 μ m以上であることが好ましい。

- [0049] 次に、本発明においてフィルターを洗浄する洗浄剤として用いる塩基性化合物水溶液、芳香族モノヒドロキシ化合物および塩基性化合物1～10, 000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体について説明する。
- [0050] 本発明で利用できる塩基性化合物は、水溶液中で弱塩基性を示すものであればよく、特に限定はされない。一般に塩基性化合物は、芳香族ポリカーボネートと共に加熱されると、芳香族ポリカーボネートを着色させたり転移反応を促進したりするため、本発明においては、前述の重合触媒の中で塩基性を示す化合物が好ましく用いられる。これらの中で、アルカリ金属化合物が好ましく、特に、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが好ましい。また、水溶液の該塩基性化合物のpHは、7.5～10の範囲が好ましく、さらに好ましくは8.0～9.5の範囲、特に好ましくは8.5～9.0の範囲にある。pHが7.5以上であれば洗浄に充分効果があり、pHが10以下であれば洗浄後の芳香族ポリカーボネート製造時に得られるポリカーボネートの末端水酸基比率が変動することはない。
- [0051] 本発明において、塩基性水溶液でフィルターを洗浄処理する温度に特に制限はないが、通常10～100℃、好ましくは20～80℃の範囲である。また、洗浄処理に要する時間も特に制限はなく、洗浄する液、洗浄温度などによっても異なるが、通常数分～数100時間、好ましくは10分～24時間の範囲である。洗浄処理する圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能である。本発明の洗浄処理は、塩基性水溶液を入れた槽へのフィルターの浸漬、塩基性水溶液の吹き付けもしくはシャワーリングのいずれでも実施できるが浸漬が好ましく用いられる。浸漬の場合、1回または2回以上の処理が実施される。
- [0052] フィルターは、塩基性化合物水溶液による洗浄後乾燥することが好ましいが、乾燥方法は特に限定されない。例えば、風乾による自然乾燥、オープン等による加熱乾燥、減圧下での真空乾燥が用いられるが単独あるいはこれらを組み合わせて用いても良い。
- [0053] 本発明の芳香族モノヒドロキシ化合物とは、 Ar^5OH (式中、 Ar^5 は、前記 Ar^3 、 Ar^4 と同じである)で示される。好ましい Ar^5 の具体例としては、前記式(5)等が挙げられる。

特に最も簡単な構造であるフェノールが好適である。

本発明において、芳香族モノヒドロキシ化合物でフィルターを洗浄処理する温度に特に制限はないが、通常芳香族モノヒドロキシ化合物の融点+10℃～300℃、好ましくは芳香族モノヒドロキシ化合物の融点+10℃～200℃の範囲である。好適なフェノールが用いられる場合は50℃～200℃が好ましい。また、洗浄処理に要する時間も特に制限はなく、洗浄する液、洗浄温度などによっても異なるが、通常数分～数100時間、好ましくは1～100時間の範囲である。洗浄処理する圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでも可能である。本発明の洗浄処理は、バッチ方式、連続方式のいずれでも実施できる。バッチ方式の場合、1回または2回以上の処理が実施される。

[0054] 本発明において、芳香族モノヒドロキシ化合物による洗浄処理が終了した後、洗浄終了液をフィルターから除去するために、芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの溶融混合体による洗浄工程が実施される。本発明においては、洗浄工程で使用される上記溶融混合体は、塩基性化合物1～10,000ppbを含有することが必要である。塩基性化合物としては上述したものを用いることができる。上記溶融混合体としては、例えば水酸化ナトリウムを1～10,000ppb含有する原料モノマーの溶融混合体を用いることができる。上記溶融混合体による洗浄は、例えば150～230℃にて溶融混合体の充填、排出を数回繰り返すことにより行うことが好ましい。

[0055] 芳香族ポリカーボネートを溶融重縮合で製造するに当たり、酸素との接触によって得られる芳香族ポリカーボネートが着色することは当業者に公知のことであるが、本発明においても、洗浄処理および溶融重縮合の際にできるだけ酸素との接触をたつことが好ましい。したがって、本発明の洗浄処理をするに先立って、酸素を除去するために反応器－パイプラインシステムを十分にイナートガスで置換するのは、着色のない芳香族ポリカーボネートを短時間の洗浄処理で得る上で有効な方法である。また、芳香族モノヒドロキシ化合物を含有する液を減圧で脱気して、液中の酸素濃度を低くすることも好ましい方法である。また、洗浄処理を実施した後、溶融重縮合を実施するまでの間、リアクター内に酸素を混入させないことも着色のないポリカーボネートを得る上で有効である。

実施例

[0056] 本発明を実施例に基づいて説明する。

以下に、実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0057] 数平均分子量(以下、 M_n と略す)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて行った。テトラヒドロフラン溶媒、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの校正曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求めた。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

(M_{PC} はポリカーボネートの分子量、 M_{PS} はポリスチレンの分子量)

[0058] 洗浄液中のフェノール濃度は、液クロマトグラフィーで測定した。

[0059] 得られた芳香族ポリカーボネートのカラーは、CIELAB法(Commission Internationale de l'Eclairage 1976 Lab Diagram)により試験片厚み3.2cmで測定し、黄色度を b^* 値で示した。

[0060] 得られた芳香族ポリカーボネートの末端水酸基比率は $^1\text{H-NMR}$ を用いて測定した。

[0061] 実施例1

図1に示すようなプロセスで、芳香族ポリカーボネートを製造した。原料溶融混合槽3a、3bはバッチ的に交互に運転し、貯槽10以降は連続的に運転した。原料溶融混合槽3a、3b及び攪拌槽型重合器17、26は、いずれも攪拌翼を備えており、接液部の材質はSUS316Lである。貯槽10の接液部の材質もSUS316Lである。

[0062] フィルター52は絶対濾過精度が $0.3\mu\text{m}$ のSUS316製ラインフィルター(日本国富士フィルター工業株式会社製、サイズ $60\text{mm}\phi \times 260\text{mm}$ 、濾過面積 0.12m^2)であり、切替可能な第1フィルターと第2フィルターを並列に設置してある。横型二軸攪拌型重合器35は、 $L/D=6$ で回転直径 140mm の二軸の攪拌羽根を有しており、接液部の材質はSUS316である。ワイヤ付多孔板型重合器42は、孔径 5mm の孔を50個有する多孔板43を備えており、接液部の材質はSUS316Lである。孔の中心から鉛直に 1mm 径のSUS316L製ワイヤ44を重合器下部の液溜まで垂らしてあり、落下する高さは 8m である。各溶融混合槽及び重合器間をつなぐパイプ7a、7b、13、15、24、33、40、50の接液部の材質はいずれもSUS316Lである。

- [0063] 原料溶融混合槽3a、3bは、反応温度180℃、反応圧力常圧、シール室素(酸素濃度0.5ppm)ガス流量1リットル/hrの条件である。原料溶融混合槽3aに、50mmHgで真空室素置換を5回したビスフェノールA粉体と50mmHgで真空室素置換を5回したジフェニルカーボネート粉体(対ビスフェノールAモル比1.10)の混合物を80kgと、水酸化ナトリウム7mgを仕込み5時間溶融混合し、溶融混合体5aを全量、パイプ7aから貯槽10に移送した。溶融混合体5aは数平均分子量が360であった。同様に原料溶融混合槽3bで上記と同様の原料を溶融混合し、得られた溶融混合体5bを貯槽10の溶融ポリマー11がなくなる前に貯槽10に移送した。原料溶融混合槽3a、3bは交互に溶融混合及び移送を繰り返した。貯槽10は、常圧、180℃に保たれている。貯槽10に移送された溶融ポリマー11は、10kg/hrで、180℃に保たれているフィルター52(第一フィルター)を経由して連続的に第1攪拌槽型重合器17に供給した。
- [0064] 第1攪拌槽型重合器17は、反応温度235℃、反応圧力100mmHgの条件であり、溶融ポリマー20の液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つように第2攪拌槽型重合器26に数平均分子量850の溶融ポリマー20を連続に供給した。
- [0065] 第2攪拌槽型重合器26は、反応温度251℃、反応圧力6mmHgの条件であり、溶融ポリマー29の液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを一定に保つように横型二軸攪拌型重合器35に数平均分子量2,400の溶融ポリマー29を連続に供給した。
- [0066] 横型二軸攪拌型重合器35では、反応温度263℃、反応圧力1.0mmHgの条件であり、溶融ポリマーの液容量が10リットルに達したら、液容量10リットルを一定に保つようにワイヤ付多孔板型重合器42に数平均分子量4,500の溶融ポリマーを供給した。
- [0067] ワイヤ付多孔板型重合器42では、反応温度261℃、反応圧力0.6mmHgの条件であり、重合器下部の溶融ポリマー47の液容量が20リットルに達したら、液容量20リットルを保つように、パイプ50を経て製品排出口51より芳香族ポリカーボネートを抜き出した。安定運転到達後に製品排出口51から排出された芳香族ポリカーボネート

は、数平均分子量8,500、全末端基中に占める末端水酸基比率は27モル%であった。

[0068] 続いてフィルター52の洗浄を以下のとおり実施した。反応器－パイプラインシステムのパイプ内の第1フィルターを、反応器－パイプラインシステム外の第2フィルターと切り替え、反応器－パイプラインシステム外にて、pH9に調整した水酸化ナトリウム水溶液を入れた槽中に第一フィルター全体が液に触れるように室温(25℃)で1時間浸漬し、槽中から第一フィルターを取り出し乾燥後、第一フィルター内の洗浄としてフェノールを第一フィルター内に60℃で1時間溜めることで行い、該フェノールを排出後、さらに貯槽10から移送された数平均分子量が360の熔融混合体で第一フィルター内に60℃で1時間溜め込んで排出することで行った。しかる後に、洗浄済みの第1フィルターを反応器－パイプラインシステムのパイプ内の第2フィルターと切り替えて第1フィルターに通液し連続製造を継続した。その後も、製品排出口51からは安定的に数平均分子量8,500、全末端基中に占める末端水酸基比率は27モル%のポリカーボネートが排出された。フィルター切り替えから(すなわち、洗浄済みの第一フィルターを反応器－パイプラインシステム内に戻してから)10時間後、製品排出口51から排出された芳香族ポリカーボネートのカラーb*値は3.0と良好であった。

[0069] 比較例1

反応器－パイプラインシステム内で使用した第一フィルターの洗浄を全く実施しない以外は、実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。反応器－パイプラインシステム内の第2フィルターを使用済みの第1フィルターに切り替えた直後から、第1攪拌槽型重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が4,800迄低下し、全末端基中に占める末端水酸基比率は73%まで上昇しカラーb*値も5.2と劣悪であった。製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端水酸基比率に復帰するまでに24時間がかかり、大幅な損失となった。

[0070] 比較例2

第一フィルターの洗浄を塩基性化合物を含有しない水(pH7)で実施する以外は、

実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。反応器－パイプラインシステム内の第2フィルターを洗浄済みの第1フィルターに切り替えた直後から、第1攪拌槽型重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が4,900迄低下し、カラーb*値は5.9と劣悪で全末端基中に占める末端水酸基比率は72%まで上昇した。製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端水酸基比率に復帰するまでに24時間がかかり、大幅な損失となった。

[0071] 比較例3

第一フィルターの洗浄を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬したあとフェノールで洗浄する代わりに水洗いを実施する以外は実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。反応器－パイプラインシステム内の第2フィルターを洗浄済みの第1フィルターに切り替えた直後から、第1攪拌槽型重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が5,300迄低下し、カラーb*値は4.9と劣悪で全末端基中に占める末端水酸基比率は69%まで上昇した。製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端水酸基比率に復帰するまでに24時間がかかり、大幅な損失となった。

[0072] 比較例4

第1フィルターの洗浄を、塩基性化合物水溶液として水酸化カリウムによりpH11に調整して実施する以外は、比較例3と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。反応器－パイプラインシステム内の第2フィルターを洗浄済みの第1フィルターに切り替えた直後、第1攪拌槽型重合器17の液面の液面変動は見られなかった。しかし、その後、製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が9,200迄上昇し、全末端基中に占める末端水酸基比率は23%まで低下しカラーb*値は6.0と劣悪であった。製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端水酸基比率に復帰するまでに30時間がかかり、大幅な損失となった。

[0073] 比較例5

第1フィルターの洗浄を塩基性水溶液で洗浄する代わりに、塩基性化合物として水酸化ナトリウム300ppbを含むフェノールを仕込み150℃で1時間洗浄し、該フェノールを排出後さらに貯槽10から移送された数平均分子量が360の溶融混合体でフィルター内に180℃で1時間張り込んで排出することで行った以外は実施例1と全く同様にして芳香族ポリカーボネートを製造した。反応器－パイプラインシステム内の第2フィルターを洗浄済みの第1フィルターに切り替えた直後から、第1攪拌槽型重合器17の液面が激しく変動するトラブルが発生した。その後、製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートの数平均分子量が5,000迄低下し、カラーb*値は5.2と劣悪で全末端基中に占める末端水酸基比率は68%まで上昇した。製品排出口51から排出される芳香族ポリカーボネートが、安定時の分子量と末端水酸基比率に復帰するまでに24時間がかかり、大幅な損失となった。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明は、末端水酸基比率変動や不安定運転や分子量低下などによる製品ロスが少なく、着色のない芳香族ポリカーボネートの安定製造方法として好適である。

請求の範囲

- [1] 1本以上のパイプからなるパイプラインにより芳香族ポリカーボネート最終製品用の排出口に向って液密に接続された複数の反応器の少なくとも2基が直列に連結され、該1本以上のパイプにおいて保持された少なくとも1つのフィルターを有する閉鎖された反応器－パイプラインシステムを用いて芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートを連続的に反応させることを含む芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法であって、該少なくとも1つのフィルターを同時にまたは別々に該反応器－パイプラインシステムの外に取り出し、該反応器－パイプラインシステム外で該フィルターを、塩基性化合物水溶液、芳香族モノヒドロキシ化合物、及び塩基性化合物1～10,000ppbを含有する芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネートの熔融混合体をこの順で用いて洗浄し、次いで該少なくとも1つのフィルターを該反応器－パイプラインシステムの1本以上のパイプ内に戻して使用することを特徴とする芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。
- [2] 該塩基性化合物水溶液のpHが、7.5以上10以下であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。
- [3] 該塩基性化合物が、アルカリ金属の水酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載の芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。
- [4] 該アルカリ金属の水酸化物が水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。
- [5] 該芳香族モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネートの安定的製造方法。

[図1]

